

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 04-212214

(43)Date of publication of application : 03.08.1992

(51)Int.Cl.

H01B 13/00
C01B 13/14
C23C 14/34
C23C 14/54
C30B 29/22
H01L 39/24
// C01G 3/00
H01B 12/06

(21)Application number : 03-030402

(71)Applicant : SUMITOMO ELECTRIC IND LTD
TOKYO ELECTRIC POWER CO INC:THE

(22)Date of filing : 25.02.1991

(72)Inventor : YOSHIDA NORIYUKI
TAKANO SATORU
OKUDA SHIGERU
HAYASHI NORIKATA
HARA CHIKUSHI
OKANIWA KIYOSHI
YAMAMOTO TAKAHIKO

(30)Priority

Priority number : 02 50667 Priority date : 01.03.1990 Priority country : JP

(54) MANUFACTURE OF OXIDE SUPERCONDUCTIVE THIN FILM

(57)Abstract:

PURPOSE: To enable efficient production of a high quality oxide superconductive thin film, even in the case where a polycrystalline state base material is used, in the production method for an oxide superconductive thin film using a film forming method by laser abrasion.

CONSTITUTION: When a laser beam is radiated on a target in such a way that when particles spattered therefrom are deposited onto a base material, the film formation speed is relatively lowered during the initial stage, of deposition and thereafter the film forming speed is relatively increased.

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平4-212214

(43) 公開日 平成4年(1992)8月3日

(51) Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 B 13/00	5 6 5 D	8936-5G		
C 0 1 B 13/14	Z A A Z	8516-4G		
C 2 3 C 14/34	Z A A	8222-4K		
14/54	Z A A	8222-4K		
C 3 0 B 29/22	Z A A E	7821-4G		

審査請求 未請求 請求項の数3(全4頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願平3-30402	(71) 出願人	000002130 住友電気工業株式会社 大阪府大阪市中央区北浜4丁目5番33号
(22) 出願日	平成3年(1991)2月25日	(71) 出願人	000003687 東京電力株式会社 東京都千代田区内幸町1丁目1番3号
(31) 優先権主張番号	特願平2-50667	(72) 発明者	葭田 典之 大阪市此花区島屋一丁目1番3号 住友電気工業株式会社大阪製作所内
(32) 優先日	平2(1990)3月1日	(72) 発明者	高野 悟 大阪市此花区島屋一丁目1番3号 住友電気工業株式会社大阪製作所内
(33) 優先権主張国	日本 (J P)	(74) 代理人	弁理士 深見 久郎 最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 酸化物超電導薄膜の製造方法

(57) 【要約】

【目的】 レーザアブレーションによる成膜方法を用いる、酸化物超電導薄膜の製造方法において、たとえ多結晶状態の基材を用いる場合であっても、高品質の酸化物超電導薄膜を能率的に製造することを可能にする。

【構成】 レーザビームをターゲットに照射し、ターゲットより飛散した粒子を基材上に堆積させるとき、堆積の初期には、成膜速度を比較的低速化し、その後、成膜速度を比較的高速化する。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 レーザビームをターゲットに照射し、ターゲットより飛散した粒子を基材上に堆積させる、レーザアブレーションによる成膜方法を用いる、酸化物超電導薄膜の製造方法において、堆積の初期には、成膜速度を比較的低速化し、その後、成膜速度を比較的高速化することを特徴とする酸化物超電導薄膜の製造方法。

【請求項2】 前記基材として、長尺の可撓性基材が用いられる、請求項1に記載の酸化物超電導薄膜の製造方法。

【請求項3】 前記可撓性基材は、部分安定化ジルコニア、安定化ジルコニア、アルミナ、イットリア、シリカもしくはチタニアのセラミックス、または、白金、金、銀、アルミニウム、ニッケル、ハステロイ、インコネル、インコロイもしくはステンレス鋼の金属材料から構成される、請求項2に記載の酸化物超電導薄膜の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 この発明は、レーザアブレーションによる成膜方法を用いる酸化物超電導薄膜の製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 レーザビームをターゲットに照射すると、レーザビームの照射部分においてアブレーションが生じ、このアブレーションによりターゲットを構成する物質の粒子が原子および分子の状態で飛散する。飛散した粒子は、ターゲットに対向するように配置された基材上に堆積され、それによって、基材上にターゲットを構成する物質からなる薄膜が形成される。

【0003】 このようなレーザアブレーションによる成膜方法が、酸化物超電導薄膜の製造方法として、最近注目されている。レーザアブレーション法によれば、ターゲットと堆積された薄膜との間での組成のずれがないという特徴を有しているとともに、比較的低温かつ高速で酸化物超電導薄膜を製造することができるという特徴を有している。したがって、基材として、長尺の可撓性基材を用いると、長尺の可撓性基材の表面に酸化物超電導薄膜が形成された酸化物超電導線材を能率的に製造することが可能になる。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】 上述したような酸化物超電導線材を構成するために用いられる長尺の可撓性基材は、金属またはセラミックスのような材料から構成されるが、金属、セラミックスに関わらず、可撓性を有する材料は、一般的に多結晶状態である。したがって、酸化物超電導線材を製造しようとする場合、多くは、多結晶状態にある基材を用いなければならないことになる。

【0005】 一般に、レーザアブレーションのような気相法による成膜方法によって酸化物超電導薄膜を製造し

ようとする場合、基材が多結晶であれば、成膜速度を高速化しても、高品質の酸化物超電導薄膜を得ることが可能であった。これに対して、基材が多結晶である場合には、成膜速度を比較的高速化すると、高品質の酸化物超電導薄膜を得ることが困難であった。この原因は、基材が多結晶であれば、基材を構成している個々の結晶粒子が種々の方向を向いており、その結果、成膜の初期に種々の方向に向いた析出粒子が成長してしまうためであると考えられる。

10 【0006】 なお、基材が多結晶の場合であっても、成膜速度を低くすれば、高品質の酸化物超電導薄膜が得られている。しかしながら、たとえば酸化物超電導線材のように、長尺の基材上に酸化物超電導薄膜を形成しなければならない場合には、成膜速度が高速でなければ、工業的生産を能率的に行なうことができない。

【0007】 それゆえに、この発明の目的は、たとえ多結晶状態の基材を用いる場合であっても、高品質の酸化物超電導薄膜を能率的に製造することができる方法を提供しようとすることである。

20 【0008】

【課題を解決するための手段】 この発明は、レーザビームをターゲットに照射し、ターゲットより飛散した粒子を基材上に堆積させる、レーザアブレーションによる成膜方法を用いる、酸化物超電導薄膜の製造方法に向けられるものであって、上述した技術的課題を解決するため、堆積の初期には、成膜速度を比較的低速化し、その後、成膜速度を比較的高速化することを特徴としている。

30 【0009】 この発明において、基材として、長尺の可撓性基材が用いられるとき、そのような基材上に酸化物超電導薄膜が形成された酸化物超電導線材を有利に製造することができる。可撓性基材としては、部分安定化ジルコニア、安定化ジルコニア、アルミナ、イットリア、シリカもしくはチタニアのセラミックス、または、白金、金、銀、アルミニウム、ニッケル、ハステロイ、インコネル、インコロイもしくはステンレス鋼の金属材料から構成されたものを用いることができる。

【0010】

40 【作用】 この発明において、堆積の初期に成膜速度を下げることによって、たとえ多結晶の基材上であっても、粒子の方向が揃った成膜が達成される。このような粒子の方向が揃った成膜が一旦なされると、その後、成膜速度が高められても、すでに形成された膜と結晶軸が揃った状態で成膜されることができる。

【0011】

【発明の効果】 したがって、この発明によれば、たとえ多結晶状態の基材上であっても、高品質の酸化物超電導薄膜を製造することができる。それゆえに、多結晶状態であることがほとんどである可撓性を有する材料からなる基材を有利に用いることができる。そのため、長尺の

可換性基材を用いて構成される酸化物超電導線材の製造に有利に適用することができる。

【0012】また、この発明では、堆積の初期においてのみ成膜速度を比較的低速化すれば済むので、所望の厚みの酸化物超電導薄膜を得るために、それほど長い時間を必要としない。むしろ、得ようとする酸化物超電導薄膜の厚み方向での大部分が、比較的高速の成膜速度をもって形成されるので、全体としては、能率的に酸化物超電導薄膜を製造することができる。堆積の初期において低い成膜速度で成膜される薄膜の厚みは、たとえば5000 Å程度であれば十分である。このような意味からも、この発明によれば、長尺の基材上に酸化物超電導薄膜を能率的に形成することができるので、長尺の基材を用いる酸化物超電導線材の製造を能率的に進めることができる。

【0013】

【実施例】

実験例1

エキシマレーザを用いて、YBaCuO系酸化物超電導薄膜の製造を行なった。

【0014】より詳細には、レーザビーム源から放出されたレーザビームを、球面レンズを通してターゲット上に照射した。このとき、球面レンズとして直径60mmのものを用い、この球面レンズに入射されるレーザビームの幅を30mmとした。球面レンズを通過したレーザビームは、ターゲット上に集光されるが、球面レンズとターゲット上の集光点との距離を300mmとした。また、ターゲットへのレーザビームの入射角度を45度とした。また、ターゲット上の集光点から垂線方向に70mm離して、基材を設置した。

【0015】

その他の成膜条件は、以下のとおりである。

レーザ：ArF, 193nm

ターゲット：Y₁Ba₂Cu₃O_x

雰囲気ガス：酸素

酸素圧力：500mTorr

レーザエネルギー密度：1J/cm²

基材：MgOを片面被覆した銀テープ

基材温度：650℃

成膜開始時に、低速で成膜するため、レーザ周波数1Hzで10分間成膜し、その後、高速で成膜するため、レーザ周波数100Hzで1分間成膜した。成膜後、成膜室よりサンプルを取出し、得られた超電導薄膜の厚みを調べたところ、1μmであった。

【0016】X線回折装置で超電導薄膜の結晶配向性を調べたところ、c軸が、基材に対して垂直に配向していることが確認できた。

【0017】4端子法を用いて液体窒素中におけるサンプルの臨界電流密度を測定した。臨界電流密度は、41000A/cm²であった。また、臨界温度を測定したところ、89.5Kであった。

【0018】基材を10mm/分の速度で移動させること以外は上記と同じ条件で成膜を行なった。得られたサンプルの液体窒素中での臨界電流密度は、35000A/cm²であった。

【0019】比較例として、成膜時のレーザ周波数を最初から100Hzに設定した以外は、上記と同じ条件で酸化物超電導薄膜の製造を行なった。

【0020】成膜後、サンプルの酸化物超電導薄膜の厚みを調べたところ、成膜速度は、上記実施例とほぼ同じであった。

【0021】X線回折装置で酸化物超電導薄膜の結晶配向性を調べたところ、c軸が、基材に対して垂直に配向していることが確認できた。

【0022】4端子法を用いて液体窒素中におけるサンプルの臨界電流密度を測定した。臨界電流密度は9000A/cm²であった。また、臨界温度を測定したところ、83.1Kであった。

【0023】

実験例2

基材として、厚み0.2mm、幅10mm、長さ1mの銀テープを用いた。この実験例2では、前述した実験例1と異なり、銀テープにMgO被覆が施されていない。

【0024】この銀テープを、実験例1と同じように設置し、これをテープ面と平行に1cm/分のスピードで移動させながら、その上にレーザアブレーション法により成膜を行なった。なお、特に指摘する条件以外の条件については、前述した実験例1と同様である。

【0025】まず、レーザ繰返し周波数を1Hzとして、10分の成膜を行ない、銀テープのほぼ全長にわたって厚み400Å程度の膜を形成した。次に、レーザ繰返し周波数を100Hzとして、5分の成膜を行ない、上述した膜のさらに上に厚み2μm程度の膜を形成した。

【0026】このようにして得られたサンプルの臨界温度は、88Kであり、液体窒素温度における臨界電流密度は、27200A/cm²であった。

【0027】他方、上述したサンプルにおいて、第1回目の低速での成膜を省略した場合に得られたサンプルの臨界温度は、87Kであり、臨界電流密度は、11500A/cm²であった。

【0028】したがって、この実験例からもわかるように、堆積の初期において成膜速度を低速化することにより、超電導特性が向上される。

フロントページの続き

(51) Int. Cl. ⁵	識別記号	弁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 L 39/24	Z A A	B 7210-4M		
// C 0 1 G 3/00	Z A A	7202-4G		
H 0 1 B 12/06	Z A A	8936-5G		

(72)発明者 奥田 繁
 大阪市此花区島屋一丁目1番3号 住友電
 気工業株式会社大阪製作所内

(72)発明者 林 憲器
 大阪市此花区島屋一丁目1番3号 住友電
 気工業株式会社大阪製作所内

(72)発明者 原 築志
 東京都調布市西つつじヶ丘2-4-1 東
 京電力株式会社内

(72)発明者 岡庭 潔
 東京都調布市西つつじヶ丘2-4-1 東
 京電力株式会社内

(72)発明者 山本 隆彦
 東京都調布市西つつじヶ丘2-4-1 東
 京電力株式会社内